

MIT OpenCourseWare
<http://ocw.mit.edu>

5.60 Termodinamik ve Kinetik

Bahar 2008

Bu malzemelere atıfta bulunmak veya kullanım şartlarını öğrenmek için <http://ocw.mit.edu/terms> sitesini ziyaret ediniz

Termodinamik

Termodinamik:

→ Dengedeki sistemlerin makroskopik özelliklerini tanımlar

→ Tamamen ampirik veya deneyseldir

→ Dört temel yasaya ve basit matematiğe dayanır

0. yasa ⇒ Sıcaklığı (T) tanımlar

1. yasa ⇒ Enerjiyi (U) tanımlar

2. yasa ⇒ Entropiyi (S) tanımlar

3. yasa ⇒ Entropinin sayısal değerini verir

Bu yasalar EVRENSEL OLARAK geçerli olup değiştirilemez veya çığnenemez

Tanımlar:

- *Sistem*- incelediğimiz evren parçası
- *Çevre veya ortam*- Evrenin geri kalan kısmı
- *Sınır*- Sistem ile çevreyi ayıran yüzey

Sistemler:

- *Açık*: Sistem ile çevre arasında hem enerji hem de kütle aktarımının yapılabildiği
- *Kapalı*- Sistem ile çevre arasında enerji aktarımının yapılabildiği ancak kütle aktarımının YAPILAMADIĞI
- *İzole veya yalıtılmış* - Sistem ile çevre arasında NE kütle NE DE enerji aktarımının YAPILAMADIĞI

sistemler şeklinde olabilir

Sistemleri tanımlamak için

- p, T, V, n, m, \dots gibi makroskopik özelliklerden bir kaçını
- Sistemin homojenmi yoksa heterojenmi olduğunu
- Sistemin denge halinde olup olmadığını
- Sistemin bileşen sayısının bilinmesi gerekir

Sistemin özellikleri ikiye ayrılır

•*Ekstensif veya kapasite özellikleri:* Sistemin boyutuna bağlıdır (n,m, V)

•*İntensif veya şiddet özellikleri:* Sistemin boyutundan bağımsızdır ($T,p, \bar{V} = \frac{V}{n}$)

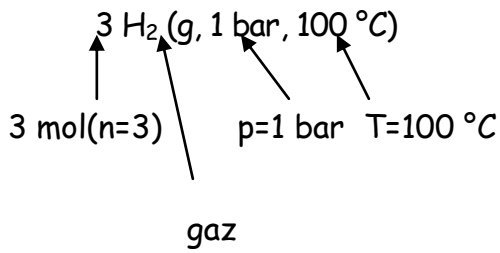
Dengedeki bir sistemin hali

•Hal değişkenleri olarak bir seri makroskopik özellik (p,n,T,V,...) tarafından tanımlanır [Bunlar SİSTEMİN GEÇMİŞİNDEN BAĞIMSIZDIR]

•Tek bileşenli bir sistem için "n" ve iki tane değişken gerekir. Bundan sonra tüm diğer özellikler tanımlanabilir . Örneğin

$$V = f(n,p,T) \quad \text{or} \quad p = g(n,V,T)$$

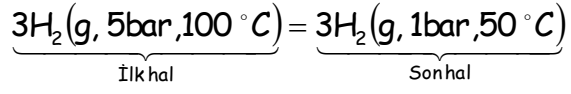
•Gösterim:



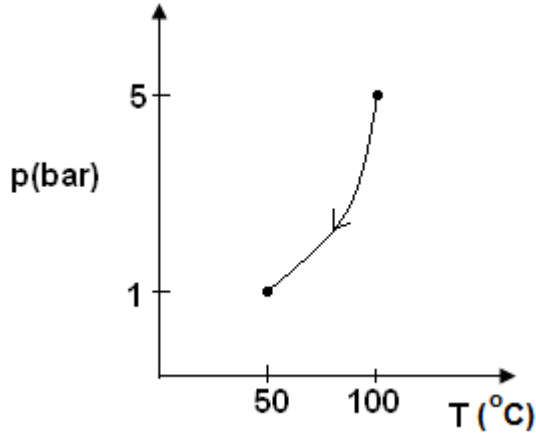
örneğin 2 Cl₂ (g, 5 L, 50 °C) veya 5 Ar (g, 5 bar, 50 K)

Hal değişimi: (Dönüřümler)

Gösterim:



Yol: Ara hallerin sırası



İşlem =yolu tanımlar

İřlem

- Tersinir (daima dengede)
 - Tersinmez (zamanın yönünü tanımlayacak yani tek bir yönde geri dönülmez olarak)
 - Adyabatik (sistem ile çevre arasında hiçbir ısı transferi olmayacak şekilde)
 - İzobarik (sabit basınçta)
 - İzotermal (sabit sıcaklıkta)
 - İzokorik (sabit hacimde)
- şekilde cereyan edebilir

Termal(ısı) Denge (ısı akışının durması)

Eğer sıcak bir cisim soğuk bir cisimle termal olarak temasa getirilirse ısı sıcak cisimde soğuk cisme akmaya başlar. Bu akış termal veya ısı denge kuruluncaya dek devam eder ve bu denge kurulunca da ısı akışı durur. İşte bu noktada bu iki cisim aynı "sıcaklıktadır".

Bu son derece açık husus **termodinamiğin sıfırinci yasası** olarak bilinir .Bu yasa termometrelerin ve sıcaklık ölçeklerinin geliştirilmesinde kullanılmıştır

===== Termodinamiğin SIFIRINCI YASASI =====

Eğer

A ile B termal dengede ise

ve

B ile C termal dengede ise

A ile C de termal dengededir

Sıfırinci yasanın sonuçları

B bir termometre olarak davranır ve A, B ve C aynı "sıcaklıktadır " .

Sıcaklığın(t) işlemsel tanımı

Bunun için elimizde

- (1) bir madde
- (2) t'ye bağlı olan bir özellik
- (3) referans noktaları
- (4) referans noktaları arasını yorumlayacak bir şema veya ölçek .
olması gerekir

Örnek: Celcius ölçeğinde ideal gaz termometresi

Boyle yasasına dayanır

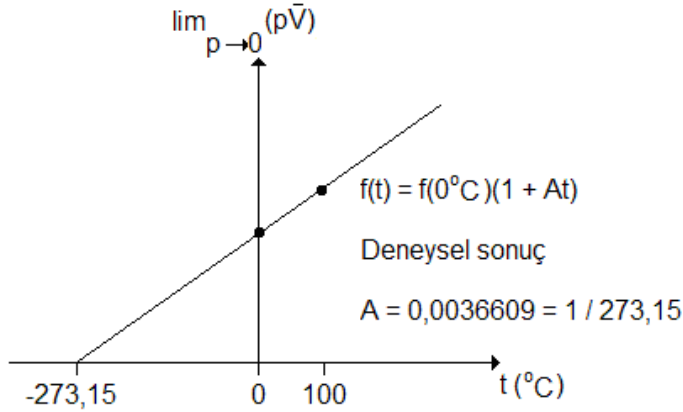
$$\lim_{p \rightarrow 0} (p\bar{V})_t = \text{sabit} = f(t)$$

↑
t sabit

↑
t'ye bağlı

Burada

- kullanılan madde bir gaz
- $f(t)$ bir özellik
- suyun kaynama noktası ($t_k=100^\circ\text{C}$) ve donma noktası ($t_d=0^\circ\text{C}$) referans noktası olup
- ilgili özelliğin değişimi doğrusaldır



Not: $t=-273,15^\circ\text{C}$ son derece özel bir değer olup *mutlak sıfır* olarak bilinir

====

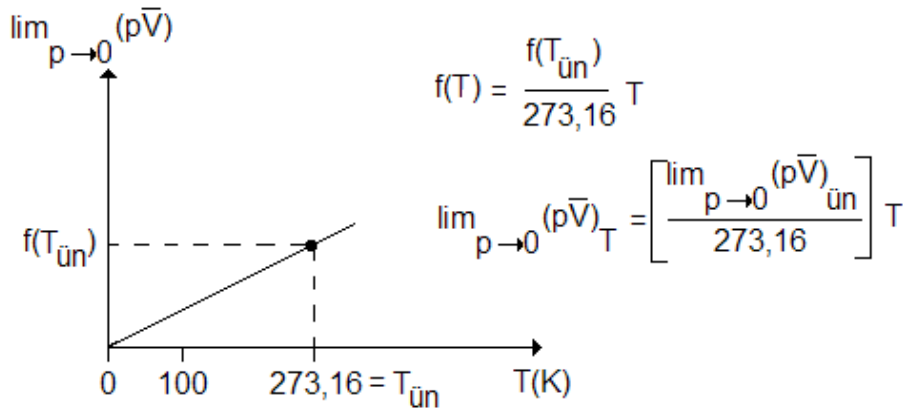
Buradan yeni bir sıcaklık ölçeği tanımlamamız gerektiği görülmektedir (Kelvin)

$$T(\text{K}) = t (^\circ\text{C}) + 273,15$$

Burada ise $T=0\text{K}$ mutlak sıfıra karşılık gelmektedir ($t=-273,15^\circ\text{C}$)

Bugün Kelvin ölçeğinde kullanılan referans noktaları $T=0\text{K}$ (mutlak sıfır) ve

$T_{\text{ün}}=273,16$ K (suyun üçlü noktası)dır. Bunu grafikte gösterirsek



İdeal Gazlar

Boyle yasası ve Kelvin ölçeğini kullanmak suretiyle

$$\lim_{p \rightarrow 0} (p\bar{V})_T = \left[\frac{\lim_{p \rightarrow 0} (p\bar{V})_{\text{ün}}}{273,16} \right] T \equiv RT$$

bulunur ve bu ifade $p \rightarrow 0$ olması kaydıyla her gaz için geçerlidir. tanımlar \swarrow \nwarrow Gaz sabiti

İdeal gazlar her basınç altında $p\bar{V} = RT$ yasasına uyar (burada gaz molekülleri arasında herhangi bir etkileşimin olmadığı farz edilir)

$$R = \left[\frac{\lim_{p \rightarrow 0} (p\bar{V})_{\text{ün}}}{273,16} \right] = 8,31451 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \text{ (gaz sabiti)}$$

İdeal gaz yasası

$$\boxed{p\bar{V} = RT} \quad \text{veya} \quad \boxed{pV = nRT}$$

Bu hal denklemlerine bir örnektir

$$V = f(n, p, T)$$

Hal denklemleri

$$\underline{\underline{\text{İDEAL GAZ YASASI}}} \quad \boxed{pV = nRT} \rightarrow p\bar{V} = RT$$

Eğer her bir gazdan n_i mol olmak üzere bir gaz karışımı varsa

$$p_i = \frac{n_i RT}{V} \leftarrow i\text{'inci gazın kısmi basıncı}$$

$$p = p_{\text{toplam}} = \sum_i p_i$$

$$x_i = \frac{n_i}{n} \text{ i'inci gazın mol kesri}$$

$$\boxed{p_i = \frac{n_i}{n} p = x_i p} \quad \text{Dalton yasası}$$

Gerçek gazlar İdeal gaz yasasına uymak zorunda değildir

a) Bastırılabilme faktörü

$$p\bar{V} = ZRT \quad Z = \frac{\bar{V}_{\text{ger}}}{\bar{V}_{\text{ideal}}}$$

Yüksek sıcaklıklarda itme kuvvetleri etkin olduğundan $Z > 1$

$$\bar{V}_{\text{ger}} > \bar{V}_{\text{ideal}}$$

Düşük sıcaklıklarda çekme kuvvetleri etkin olduğundan $Z < 1$

$$\bar{V}_{\text{ger}} < \bar{V}_{\text{ideal}}$$

b) Virial denklem

$$\frac{P\bar{V}}{RT} = Z(T) = \left(1 + \frac{B(T)}{\bar{V}} + \underbrace{\frac{C(T)}{\bar{V}^2} + \frac{D(T)}{\bar{V}^3} + \dots}_{\text{Genellikle ihmal edilir}} \right)$$

$p \rightarrow 0, \bar{V} \rightarrow \infty \Rightarrow$ ideal gaz

C ve daha yüksek üslü terimleri ihmal edersek $B = 0 \Rightarrow$ ideal gaz

c) Van der Waals denklemi

moleküler kavramları kullanmak suretiyle ideal gaz denkleminde iki düzeltme yapılır

• önce moleküllerin sert küreler olduklarını farz etmek suretiyle

$$p\bar{V} = RT \quad \text{denklemini } P(\bar{V} - b) = RT \text{ olur}$$

- sonrada moleküller arası etkileşimleri göz önüne alırsak

$$p = \frac{RT}{\bar{V} - b} \text{ ifadesi } p = \frac{RT}{\bar{V} - b} - \frac{a}{\bar{V}^2} \text{ olur}$$

$$\text{Düzenlersek } \left(P + \frac{a}{\bar{V}^2} \right) (\bar{V} - b) = RT \text{ bulunur}$$